

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-199472

(43)Date of publication of application : 31.07.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/306  
H01L 21/304

(21)Application number : 08-003993

(71)Applicant : KOMATSU ELECTRON KK

(22)Date of filing : 12.01.1996

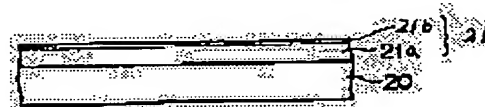
(72)Inventor : MORI ISAKATA  
HAYASAKA TOMOHIRO  
GOTO DAISUKE

## (54) DEVICE FOR COOLING AND HEATING SEMICONDUCTOR PROCESSING SOLUTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a cooling and heating device for semiconductor processing solution in easy workability containing no hazardous impurity content at low cost by a method wherein a heat exchanging substrate is composed of a carbon base substance as well as at least the processing solution contact surface side is covered with a surface silicide layer formed by silicifying the carbon atoms on the surface of the carbon base substance.

**SOLUTION:** A silicon carbide film is formed on the surface of a heat exchange substrate made of a graphite substrate through the intermediary of a composition oblique layer by the reaction to a silicon containing gas so as to avoid the reaction to a semiconductor processing chemical. That is, this cooling and heating device is composed of a graphite substrate and a compound film of an  $\text{SixC1}$  ( $X: 0-1$ ) composition oblique film 21a and a  $\text{SiC}$  film 21b. In order to form this heat exchange substrate, after the formation of the high purity graphite substrate in a specific shape, both  $\text{SiO}$  gas and nitrogen gas (carrier gas) are fed as reaction gases for producing a surface reaction. Through these procedures, an  $\text{SixC1-x}$  ( $x: 0 \rightarrow 1$ ) composition oblique film 21a can be formed.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-199472

(43) 公開日 平成9年(1997)7月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/306			H 0 1 L 21/306	J
21/304	3 4 1		21/304	3 4 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-3993

(22) 出願日 平成8年(1996)1月12日

(71) 出願人 590000835

小松エレクトロニクス株式会社

神奈川県平塚市四之宮2597番地

(72) 発明者 森 勇剛

神奈川県平塚市四之宮2597番地 小松エ

レクトロニクス株式会社内

(72) 発明者 早坂 知祐

神奈川県平塚市四之宮2597番地 小松エ

レクトロニクス株式会社内

(72) 発明者 後藤 大輔

神奈川県平塚市四之宮2597番地 小松エ

レクトロニクス株式会社内

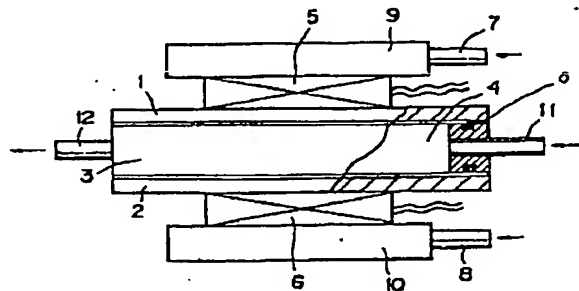
(74) 代理人 弁理士 木村 高久

(54) 【発明の名称】 半導体処理液用冷却加熱装置

(57) 【要約】

【目的】 安価で、気密性が高く、有害不純物成分を含まず信頼性の高い半導体処理液用冷却加熱装置を提供する。

【構成】 本発明の第1の特徴は、熱交換基板に半導体処理液を接触せしめて冷却または加熱するように構成された半導体処理液用冷却加熱装置において、前記熱交換基板1、2が、炭素基材で構成されるとともに少なくとも処理液接触面側が、前記炭素基材表面の炭素原子を硅化して形成された表面硅化層21で被覆されていることにある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱交換基板に半導体処理液を接触せしめて冷却または加熱するように構成された半導体処理液用冷却加熱装置において、

前記熱交換基板が、炭素基材で構成されるとともに少なくとも処理液接触面側が、前記炭素基材表面の炭素原子を硅化して形成された表面硅化層で被覆されていることを特徴とする半導体処理液用冷却加熱装置。

【請求項2】 前記炭素基材は、成形されたグラファイト基板であり、前記複合膜は、前記グラファイト基板表面に形成されたアモルファス炭素層の炭素原子を、硅化して形成した炭化硅素膜であることを特徴とする請求項1に記載の半導体処理液用冷却加熱装置。

【請求項3】 前記表面硅化層は、炭化硅素層と、表面から硅素含有量が連続的に減少する組成傾斜層との複合膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体処理液用冷却加熱装置。

【請求項4】 前記炭化硅素膜は、表面に硅素含有ガスを接触せしめ熱処理をすることにより形成されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の半導体処理液用冷却加熱装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体処理液用冷却加熱装置に係り、特に、腐食性薬液等の温度制御に用いられる恒温装置の冷却加熱部の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体処理液に用いられる冷却加熱装置は、熱交換基板に処理液を接触せしめ、この熱交換基板を介して処理液を冷却または加熱するように構成されている。

【0003】半導体処理液のような強腐食性薬液を用いる場合は、液温によって反応速度が大幅に変化するのみならず、微細な素子形成に用いられるため、わずかな不純物の混入も、素子特性に大きな影響を与えることになるため、常に、液温の制御には綿密な注意を払う必要があり、熱交換基板材料としては半導体処理液に対する耐性の高い高純度の材料を用いる必要がある。

【0004】従来、このような半導体処理液の冷却加熱装置としては処理液接触面にフッ素樹脂被覆を施したステンレス鋼製の板を使用していたが、上記被覆には微細な孔が存在し、かつ樹脂自体が気体を透過させる性質をもつため、わずかではあるが上記被覆を介して処理液およびそのガスが浸透し、その結果次に示すようないろいろな不都合が生じていた。

【0005】すなわち、ステンレス鋼に到達した処理液およびそのガスがステンレス鋼と反応して新たにガスを発生し、この反応によって生じたガスがフッ素樹脂被覆を押し上げることによって空間が形成される。この空間が加熱冷却効率を低下させ、さらにはガス圧によって被

膜に亀裂が生じ、このため処理液がステンレス鋼に直接接触し、処理液とステンレス鋼との反応によって発生した多量の金属イオンが処理液中に混入するという問題があった。

【0006】そこで本発明者は、熱交換基板の、少なくとも半導体処理液接触面側を高純度炭化硅素セラミックスで構成した半導体処理液の冷却加熱装置を提案している（実公平1-32362号公報）。

【0007】この炭化硅素セラミックスは半導体処理液等の薬品に対して優れた耐性を持ち、万一、僅かに反応したとしても、炭化硅素の成分がシリコンと炭素であることからそれらが半導体にとって有害なイオンとなることはない。

【0008】しかしながら、セラミックスには成形時にバインダーが用いられているため、僅かながらバインダー中の一部の成分が不純物として含まれることはやむを得ない。そのため、ごく微量ではあるが、これが半導体処理液中に溶出するという心配は避けられない。

【0009】さらにまた、冷却加熱部の少なくとも処理液接触面側をCVD法（化学的蒸着法）で形成した炭化硅素膜すなわちCVD炭化硅素膜で被覆するようにした冷却加熱装置も提案している（特願平3-33128号）。また、スパッタリング法などのPVD法で形成した炭化硅素膜で被覆するものも提案している（特願平5-79759号）。

【0010】これらの炭化硅素膜で被覆する構造によれば、基板材質として使用できる材料が、炭化硅素セラミックスに限定されることなく、従って加工性が容易となるという利点がある。また、CVD炭化硅素膜は不純物の原因となるバインダーも使用しておらず、高純度であり極めて耐性が高く、特に、CVD炭化硅素膜は、半導体処理液で有害なアルカリ金属・重金属不純物含有率を5ppm以下にすることができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記CVD法を用いた場合、ピンホールのないCVD炭化硅素膜を形成しようとすると、膜厚を大きくしなければならず、形成に時間を要する。また、形成時間を短縮しようとすると基板温度を上げるなどの方法をとることになり、膜の表面が粗くなるなど、膜質が低下するという問題がある。この膜表面の粗さは、Oリングを用いて気密シールを行うため、粗いと気密性が低下し、液もれが生じるなど、大きな問題となる。そこで従来はCVD炭化硅素膜を形成した後、鏡面加工を行うという方法がとられているが、これはコストアップの一因になるとともに加工による表面の汚染を免れ得ないという問題があった。

【0012】本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、安価で、有害不純物成分を含まず加工性が容易で信頼性の高い半導体処理液用冷却加熱装置を提供すること

を目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】そこで本発明の第1の特徴は、熱交換基板に半導体処理液を接触せしめて冷却または加熱するように構成された半導体処理液用冷却加熱装置において、前記熱交換基板が、炭素基材で構成されるときに少なくとも処理液接触面側が、前記炭素基材表面の炭素原子を硅化して形成された表面硅化層で被覆されていることにある。

【0014】望ましくは、前記炭素基材は、成形されたグラファイト基板であり、前記複合膜は、前記グラファイト基板表面に形成されたアモルファス炭素層の炭素原子を硅化して形成した炭化硅素膜である。

【0015】また望ましくは、前記表面硅化層は、炭化硅素層と、表面から硅素含有量が連続的に減少する組成傾斜層との複合膜である。

【0016】さらに望ましくは、前記炭化硅素膜は、表面に硅素含有ガスを接触せしめ熱処理をすることにより形成される。

#### 【0017】

【作用】上記構成によれば、炭素基材を所望の形状に加工して形成し、薬液などと接触する表面を、炭素基材表面の炭素原子を硅化して形成された表面硅化層で被覆すればよく、製造が極めて容易である。

【0018】望ましくは、前記炭素基材として、加工性の容易なグラファイト基板を用いることにより、凹凸部の形成なども容易に達成でき、また成形されたグラファイト基板表面をトリートメント処理することによって、アモルファス炭素層を形成し、このアモルファス炭素層の炭素原子が硅化せしめられる。これにより、ピンホールがなく緻密で、良好な鏡面を有する炭化硅素膜を得ることができ、薬液やその蒸気を透過することのない、信頼性の高いものとなる。また、極めて耐薬品性の高いものとなる。なお、このグラファイト基板表面のアモルファス炭素層は、前述したような熱エネルギー等を加えることによるトリートメント処理によって形成しても良いし、気相成長層等により形成してもよい。

【0019】また望ましくは、前記表面硅化層は、表面から硅素含有量が連続的に減少する炭化硅素組成傾斜 ( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ , ( $x:0 \rightarrow 1$ )) 層と、炭化硅素 ( $\text{SiC}$ ) 層と、の複合膜とすることにより、組成が連続的に変化しているため、極めて密着性が高く、温度変化に対しても、より信頼性の高いものとなる。

【0020】さらに望ましくは、前記炭化硅素膜は、表面に硅素含有ガスを接触せしめ熱処理をすることにより、極めて容易に形成される。特にこのようにして形成された炭化硅素被膜は、不純物を含まない炭素基材を使用すれば、半導体処理液で有害なアルカリ金属・重金属不純物含有率が5ppm以下となるようにすることができ、極めて高純度にする事ができる。

【0021】さらにまた熱交換基板は、炭素繊維強化炭素などで構成してもよい。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ詳細に説明する。

【0023】本発明実施例の冷却加熱装置は図1および図2に示すように、熱交換基板1、2は、グラファイト基板からなり、半導体処理薬液との反応を防ぐため表面をシリコン含有ガスとの反応により、組成傾斜層を介して炭化硅素被膜を形成したことを特徴とする。

【0024】すなわちこの冷却加熱装置は、グラファイト基板20からなり、表面を $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ , ( $x:0 \rightarrow 1$ ) 組成傾斜膜21aと $\text{SiC}$ 膜21bとの複合膜よりなる、合計膜厚80 $\mu\text{m}$ の被膜21で被覆した熱交換基板1、2が、弗素樹脂からなる側部壁体3を介して対向配置せしめられて冷却加熱室4を形成し、この冷却加熱室において、処理容器からパイプ等で導出されてくる例えば半導体処理薬液に対し温度制御を行なうように構成されている。

20 【0025】さらにこの装置では、サーモモジュール5、6によって各々冷却又は加熱せしめられるように構成され、サーモモジュール5、6の放熱側は夫々、冷却パイプ7、8を介して導入される冷却水によって冷却される放熱ブロック9、10に接触せしめられている。そして、第1の配管11を介して半導体処理薬液を上記冷却加熱室内に導入すると、冷却加熱室4内で冷却または加熱された後第2の配管12を介して処理容器に戻される。さらに冷却加熱部の周囲は接液表面が弗素樹脂からなるリングOによって気密的にシールされている。

30 【0026】なお、この熱交換基板の形成に際しては、アルカリ金属・重金属含有率が5ppm以下の高純度のグラファイト基板を所望の形状に加工したのち、必要に応じてマスクを形成し、所望の温度に加熱した反応装置内に設置し、マスクから露呈する領域に、反応ガスとして $\text{SiO}$ ガスを窒素ガス(キャリアガス)とともに供給し、表面反応を生ぜしめる。これにより、膜厚70 $\mu\text{m}$ の $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ , ( $x:0 \rightarrow 1$ ) 組成傾斜膜21aが形成される。

40 【0027】この後、更に高温に加熱し、反応ガスとしての $\text{SiO}$ ガスに $\text{CO}$ ガスを加え、窒素ガス(キャリアガス)とともに供給し、表面反応を生ぜしめ、膜厚10 $\mu\text{m}$ の $\text{SiC}$ 膜21bを形成する。

【0028】このようにして形成された装置では、熱交換基板が処理薬液と接触して不純物を混入させるようなこともなく、長期間にわたって良好に半導体処理薬液の温度制御を行なうことが可能である。

【0029】この熱交換基板は、表面が鏡面に近い状態となっているため、リングOによって、気密性が極めて良好となるようにシールされ、液もれが皆無となる。

50 【0030】さらに基体としてグラファイトを用いてい

るため加工性が良好で、鏡面加工も容易であり、被膜形成はガスとの表面反応によって行われるため、この鏡面を良好に維持することができ、また組成傾斜膜を介してSiC膜が形成されているため、温度変化等に起因する剥離のおそれもない。また、グラファイトは極めて高純度のものを入手することが可能であり、その硅化によってSiC膜を形成するため、SiC膜の純度もグラファイトの純度と同等のものが得られるという利点がある。

【0031】なお、表面反応によるSiC膜の形成に先立ち、グラファイト基板表面に熱によるトリートメントを施し、アモルファス炭素層を形成しても良い。また、グラファイト基板表面に気相成長により、アモルファス炭素層を形成しても良い。

【0032】また、側部壁体も、表面に同様の複合膜からなる炭化硅素被膜を形成したグラファイト基板を用いてもよく、形状についても適宜変形可能である。

【0033】さらにまた、シリコン含有ガスについては前記実施例で用いたSiOに限定されるものではなく、SiCl<sub>4</sub>、SiHCl<sub>3</sub>など適宜変更可能である。

【0034】加えて、前記実施例では処理液を冷却または加熱する手段として、サーモモジュールを用いるようにしたが、サーモモジュールに代えて他の冷却および加熱手段を、用いるようにしてもよいことはいふまでもない。

【0035】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の半導体処理液用冷却加熱装置によれば、熱交換基板を炭素基材を所望の形状に加工して形成し、必要な表面に、表面層構成元素である炭素原子との表面反応によって形成さ\*

\*れた炭化硅素被膜を形成しているため、製造が極めて容易で、密着性が高く、温度変化に対しても、信頼性の高いものとなる。また、緻密な膜を得ることができ、気体の透過がなく極めて耐薬品性が高く、さらには極めて高い平坦性を得ることができ、極めて鏡面に近い状態を得ることができ、Oリングによって機密性が極めて良好となるようにシールされ、液もれが皆無となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の半導体処理液用冷却加熱装置を示す図。

【図2】同熱交換基板の要部断面図。

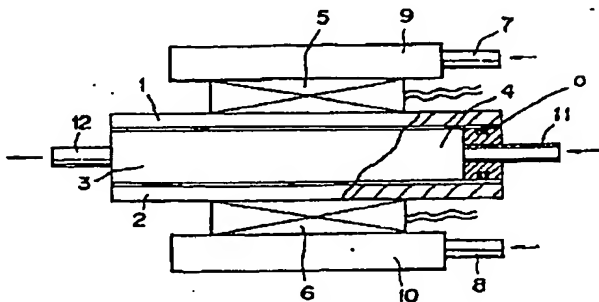
【符号の説明】

- 1 熱交換基板
- 2 熱交換基板
- 3 側部壁体
- 4 冷却加熱室
- 5 サーモモジュール
- 6 サーモモジュール

- 7 冷却パイプ
- 8 冷却パイプ
- 9 放熱ブロック
- 10 放熱ブロック
- 11 第1の配管
- 12 第2の配管
- O Oリング

- 20 グラファイト基板
- 21 炭化硅素被膜
- 21a Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> (x:0→1) 組成傾斜膜
- 21b SiC膜

【図1】



【図2】

